

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-246318

(43)Date of publication of application : 26.09.1995

(51)Int.Cl.

B01D 53/94

B01D 53/86

B01J 29/54

(21)Application number : 06-041084

(71)Applicant : TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB
INC

(22)Date of filing : 11.03.1994

(72)Inventor : YOKOTA KOJI
FUKUI MASAYUKI
TAKI MASAHIRO
OSHIMA YUJIRO

(54) METHOD FOR REDUCING NOX

(57)Abstract:

PURPOSE: To efficiently reduce NOx at a low temp. by allowing a small amt. of hydrogen to coexist with NOx-contg. exhaust gas.

CONSTITUTION: A catalyst is composed of a porous carrier having a zeolite type structure in which the molar ratio of SiO₂ to Al₂O₃ is 10-200 and platinum carried on the porous carrier by ≥0.1wt.%, and NOx-contg. exhaust gas is brought into contact with the catalyst under coexistence of gaseous hydrogen to reduce the NOx. Since the porous carrier has high hydrophobic property, the sticking of steam to the surface of the catalyst is prevented and a reduction reaction of NOx proceeds smoothly.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 23.03.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 01.08.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-246318

(43) 公開日 平成7年(1995)9月26日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 D 53/94				
53/86	Z A B			
B 0 1 J 29/54	Z A B A			

B 0 1 D 53/ 36 1 0 2 H

Z A B

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-41084

(22) 出願日 平成6年(1994)3月11日

(71) 出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1

(72) 発明者 横田 幸治

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72) 発明者 福井 雅幸

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74) 代理人 弁理士 大川 宏

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 窒素酸化物の還元方法

(57) 【要約】

【目的】少量の水素を共存させることにより、低温で効率良くNO_xを還元する。

【構成】ゼオライト型構造を有しモル比SiO₂/Al₂O₃が10~200である多孔質担体と、多孔質担体に対して0.1重量%以上の担持量で担持された白金と、からなる触媒を用い、窒素酸化物を含む排ガスを水素ガスの共存下で該触媒と接触させることにより窒素酸化物を還元する。上記モル比の多孔質担体は高い疎水性を有している。したがって触媒表面への水蒸気の付着が防止され、NO_xの還元反応が円滑に進行する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化珪素及び酸化アルミニウムを含むゼオライト型構造を有し該酸化アルミニウムに対する該酸化珪素のモル比 ($\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$) が10~200である多孔質担体と、該多孔質担体に対して0.1重量%以上の担持量で担持された白金と、からなる触媒を用い、窒素酸化物を含む排ガスを水素ガスの共存下で該触媒と接触させることにより該窒素酸化物を還元することの特徴とする窒素酸化物の還元方法。

【請求項2】 排ガスは酸素濃度が該排ガス中の被酸化成分を酸化するのに必要な化学量論以上の酸素過剰雰囲気である請求項1記載の窒素酸化物の還元方法。

【請求項3】 排ガス中の被酸化成分は予め除去されている請求項1記載の窒素酸化物の還元方法。

【請求項4】 反応温度は60~200℃である請求項1記載の窒素酸化物の還元方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、内燃機関、ボイラ、ストーブなどから排出される排ガス中の窒素酸化物（以下NOxという）を還元して浄化する方法に関する。本発明のNOxの還元方法は、ディーゼルエンジンからの排ガス中のNOxを浄化する方法として特に有用である。

【0002】

【従来の技術】従来より、自動車の排ガス浄化用触媒として、CO及びHCの酸化とNOxの還元とを同時に行って排ガスを浄化する三元触媒が用いられている。このような触媒としては、例えばコーゼライトなどの耐熱性担体にγ-アルミナからなる担持層を形成し、その担持層にPt、Pd、Rhなどの貴金属触媒を担持させたものが広く知られている。

【0003】ところで、このような排ガス浄化用触媒の浄化性能は、エンジンの空燃比(A/F)によって大きく異なる。すなわち、空燃比の大きい、つまり燃料濃度が希薄なリーン側では排ガス中の酸素量が多くなり、COやHCを浄化する酸化反応が活発である反面NOxを浄化する還元反応が不活発になる。逆に空燃比の小さい、つまり燃料濃度が濃いリッチ側では排ガス中の酸素量が少なくなり、酸化反応は不活発となるがNOxの還元反応は活発になる。

【0004】一方、自動車の走行において、市街地走行の場合には加速・減速が頻繁に行われ、空燃比はストイキ（理論空燃比）近傍からリッチ状態までの範囲内で頻繁に変化する。このような走行における低燃費化の要請に応えるには、なるべく酸素過剰の混合気を供給するリーン側での運転が必要となる。したがってリーン側においてもNOxを十分に浄化できる触媒の開発が望まれている。

【0005】NOxを工業的に還元浄化する方法として

は、アンモニアや尿素などの還元剤を用いる方法が実用化されている。また炭化水素を還元剤として用いる方法も知られている。またCu/ゼオライトからなるゼオライト系リーンNOx触媒も開発されている。さらに特開平5-168856号公報に開示されているように、水素ガスによりNOxを直接還元する方法も知られている。この方法によれば、水素は無害でありかつ水の電気分解などにより容易に製造できるため、自動車エンジンの排ガス中のNOxを還元する手段としての利用が検討されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながらアンモニアや炭化水素などの還元剤を用いる方法では、還元剤自体が有害であったりして貯蔵及び取扱が困難な場合が多く、自動車エンジンなどの小規模のNOx発生源に適用することは困難である。またCu等の遷移金属を担持したゼオライト系リーンNOx触媒を用いる方法では、多量のO₂存在下でNOxを還元できるが、反応温度は300~600℃程度の高温となってNOx浄化率と耐久性の両立が困難である。そしてディーゼルエンジンにおける排気温度は200℃前後と低いため、上記ゼオライト系リーンNOx触媒はディーゼルエンジンには用いられない。

【0007】また還元剤として水素を用いる方法では、好適な触媒がまだ開発されておらずNOxの除去効率が低いため、水素が過剰に必要となりコスト面での不具合がある。本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、少量の水素により低温で効率良くNOxを還元することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決する本発明のNOxの還元方法は、酸化珪素及び酸化アルミニウムを含むゼオライト型構造を有し酸化アルミニウムに対する酸化珪素のモル比 ($\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$) が10~200である多孔質担体と、多孔質担体に対して0.1重量%以上の担持量で担持された白金と、からなる触媒を用い、窒素酸化物を含む排ガスを水素ガスの共存下で該触媒と接触させることにより窒素酸化物を還元することの特徴とする。

【0009】多孔質担体としては、SiO₂及びAl₂O₃を含むゼオライト型構造のものが用いられる。ゼオライトは一般式

$M_x \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)_x \cdot (\text{SiO}_2)_y$ (Mは水素又はアルカリ金属等)

で示される特異な細孔構造を有する鉱物の総称であるが、本発明では細孔構造の依存性はなくいずれの型のゼオライトでも利用できる。

【0010】この多孔質担体では、Al₂O₃に対するSiO₂のモル比 ($\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$) が10~200である。好ましくは25~100の範囲が最適であ

10

20

30

40

50

る。このモル比が10より小さくなると、親水基が多くなり過ぎることによる水蒸気の付着が生じ易くなり、 NO_x の還元反応が阻害される。また200より大きくなると、白金の担持状態が悪化するものと推察されやはり NO_x の還元反応が阻害される。モル比（分子数比）がこのような範囲のゼオライトとしては、ゼオライトβ、ZSM-5などのペンタシル型ゼオライト、モルデナイト、エリオナイト／オフレタイトなどが挙げられる。

【0011】本発明に用いられる触媒では、上記多孔質担体に触媒成分として白金が0.1重量%以上担持され10
ている。 NO_x 還元触媒としては、酸素の吸着性が弱く、水素及び NO_x の吸着性が強いものが望ましい。この意味から、大部分の遷移金属は酸化物を作り易いので用いられず、貴金属でもロジウム、パラジウム及び銀は酸化物が比較的安定であり酸素の吸着性が大きいので用いられない。金は酸素の吸着性は弱い、水素の活性化能力に乏しいので本発明には用いられない。したがって酸素の吸着性が弱く、水素の活性化能力に優れた白金が用いられる。

【0012】白金の担持量は、多孔質担体に対して0.1重量%以上であり、好ましくは0.5～20重量%である。白金の担持量が0.1重量%より少ないと、特に低温側における NO_x の還元反応が低下する。また20重量%を超えて担持すると、高温側での NO_x の還元反応が低下する傾向があり、担持量増加の利点が得られなくなるので20重量%以下とするのが好ましい。

【0013】本発明の還元方法では、 NO_x 含む排ガスを水素ガスの共存下で上記触媒と接触させることにより NO_x を還元浄化する。水素ガスの量は、排ガスに含まれる NO_x 濃度、要求除去率、酸素濃度、空間速度、20
温度などにより変化する。例えばディーゼルエンジンの排ガスから70%以上の NO_x を除去しようとする場合には、排ガス中の水素ガス濃度を0.05～2%とすれば、モル比で NO_x の1.5倍以上となり70%以上の NO_x を還元除去することができる。

【0014】なお、 NO_x の還元に必要な量の水素ガスが排ガス中に含まれていれば他からの供給は不要であるが、 NO_x の還元不足であれば排ガス中に予め添加しておく必要がある。水素による NO_x の還元反応は、酸素の共存により促進される。したがって排ガスは、酸素濃度が排ガス中の被酸化成分を酸化するのに必要な化学量論以上の酸素過剰雰囲気にあることが望ましい。排ガス中に酸素が無かったり還元雰囲気である場合には、 NO_x の還元反応が低下するばかりではなく、 NO_x が N_2 とはならずアンモニアとなるため、かえって好ましくない。

【0015】上記した水素と NO_x との反応には、副反応として水素と酸素との反応が伴うが、水素-酸素反応により触媒の温度が上昇しさらに副反応が促進される。そのため水素濃度が高過ぎると副反応が優先的に生じ、

NO_x 還元反応が低下する場合がある。これを抑制するには、水素濃度を約4%以下に低減させること、他、触媒の放熱性を高めて温度上昇を抑制するのが望ましい。このようにするには、表面積の大きなハニカム構造としたり、熱伝導性に優れた金属箔製ハニカム体表面に多孔質担体を薄く（200μm以下）コートしたものが好適である。

【0016】ハニカム体に多孔質担体をコートする方法としては、例えば、多孔質担体に水を加えてスラリー化してコートすることかできる。さらに、スラリー中にバインダーとして、シリカゾル、チタニアゾル、ジルコニアゾルを用いてもよい。排ガス中の一酸化炭素あるいはエチレン、トルエンなどの不飽和炭化水素は、多孔質担体上に強く吸着して NO_x 及び水素の吸着を阻害する。したがって、排ガス中の被酸化成分は、100ppm以下、好ましくは30ppm以下となるように予め除去しておくことが望ましい。この除去は、排ガスの上記触媒より上流側にPd/Al₂O₃、触媒など、公知の適当な酸化触媒を設けることで、容易に行うことができる。なお、天然ガスやプロパンガスなどを燃料とするバーナなどの燃焼器では、一酸化炭素や不飽和炭化水素はほとんど排出されない場合が多く、上記のような処理は不要となる。

【0017】

【作用】本発明の NO_x の還元方法では、 NO_x 及び水素は白金触媒表面に吸着され、白金の触媒作用により水素による NO_x の還元反応が生じる。この還元反応は、60～200℃の低温でも進行する。ところがこのような低温では、排ガスに含まれる水蒸気や水素-酸素反応などにより生じた水蒸気により NO_x の還元反応が阻害されることがわかっている。これは反応温度が低いために水蒸気が凝結して触媒表面に付着することによる、と考えられている。

【0018】しかし本発明の還元方法では、多孔質担体がゼオライト型構造を有している。ゼオライトはその細孔構造内に水酸基をほとんど持たず疎水性であることを特徴とし、ゼオライト中のアルミナ量が少ないほど高い疎水性を示す。本発明では多孔質担体のモル比（SiO₂/Al₂O₃）が10～200であり、高い疎水性を有している。したがって本発明の還元方法では、触媒表面への水蒸気の付着が防止され NO_x の還元反応が円滑に進行する。

【0019】なお、モル比が200より大きくなると、アルミナ量によって決定される酸点が少なくなり、白金塩水溶液を担持する際に担持状態や分散性が悪化すると推定され、 NO_x の還元反応が低下する。また排ガスが酸素過剰雰囲気であれば、水素による NO_x 還元反応が酸素の共存により一層促進される。

【0020】さらに排ガス中の一酸化炭素や不飽和炭化水素などの被酸化成分が予め除去されていれば、触媒上

への水素及び NO_x の吸着が阻害されることがないので、 NO_x 還元反応はさらに促進される。

【0021】

【実施例】以下、実施例により具体的に説明するが、本発明の技術思想は本実施例に限定されるものではない。
 <触媒の調製>ゼオライトとして NH_4 型ZSM-5（モル比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=41$ ）を用意し、このゼオライト100重量部と、 SiO_2 として10重量%含むシリカゾル80重量部及び水120重量部を加えてスラリーを調製した。

【0022】このスラリーにコーディエライト製ハニカム基材（400セル/平方インチ、直径30mm長さ50mm）を浸漬し、過剰のスラリーを吹き飛ばした後110℃にて1時間乾燥させ、さらに大気中600℃で1時間焼成した。上記操作を複数回繰り返し、ゼオライトをハニカム基材1L当たり100gコートしたハニカム状多孔質担体を調製した。

【0023】なお、用いたシリカゾルは、ハニカム基材とゼオライトとの密着性を改善するためのバインダとして機能している。このバインダとしては、無くても良いが用いる場合は SiO_2 系、 TiO_2 系あるいは ZrO_2 系のゾルが好適であり、 Al_2O_3 系は白金がアルミ*

*ナに付着するので好ましくない。次に、上記多孔質担体に所定量の白金アミンアンモニア水溶液を含浸させ、110℃にて3時間乾燥後、大気中200℃で1時間焼成し、さらに水素10%と残部窒素からなる気流中で500℃にて1時間焼成した。これにより、表1にも示すように多孔質担体中のゼオライト100g当たり白金が2g担持された実施例の触媒1が得られた。

【0024】また、ゼオライトとしてモル比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ が異なるZSM-5及びモルデナイトをそれぞれ用いたこと以外は同様にして実施例の触媒2～触媒6を調製した。さらに、ゼオライトとしてモル比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ がそれぞれ5及び1000のY型ゼオライトとZSM-5を用い、またゼオライトの代わりにγ-アルミナ又はシリカを用いたこと以外は同様にして比較例の触媒1～触媒4を調製した。

【0025】さらに、白金の担持量を変更したこと、あるいは白金の代わりにパラジウム又はロジウムを用いたこと以外は同様にして、実施例の触媒7～触媒9と比較例の触媒5～触媒7を調製した。それぞれの触媒を一覧表にして表1に示す。

【0026】

【表1】

		多孔質担体種類	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比	Pt量 (g)	Pd量 (g)	Rh量 (g)
実 施 例	1	ZSM-5	41	2	-	-
	2	ZSM-5	20	2	-	-
	3	ZSM-5	50	2	-	-
	4	ZSM-5	80	2	-	-
	5	ZSM-5	150	2	-	-
	6	モルデナイト	70	2	-	-
	7	ZSM-5	41	0.5	-	-
	8	ZSM-5	41	10	-	-
	9	ZSM-5	41	30	-	-
比 較 例	1	Y型ゼオライト	5	2	-	-
	2	ZSM-5	1000	2	-	-
	3	γ-アルミナ	-	2	-	-
	4	シリカ	-	2	-	-
	5	ZSM-5	41	0.05	-	-
	6	ZSM-5	41	-	2	-
	7	ZSM-5	41	-	-	2

【0027】<試験例1>

【0028】

【表2】

NO	O ₂	CO ₂	H ₂ O	N ₂
0.2	6	10	6	残部 (単位体積%)

予め50～500℃に予熱された表2の組成のガスを、26.5 L/分(0℃、1 atm換算)の流速で実施例の触媒1に通し、触媒通過後のNO_x濃度をNO_xメータ(化学発光法)で測定した。その結果、ガス温には無*

※ 関係に、NO_xは全く還元浄化されることがわかった。

【0029】

【表3】

NO	O ₂	CO ₂	H ₂ O	H ₂	N ₂
0.2	6	10	6	0.4	残部 (単位体積%)

次に、上記ガスにさらに水素を加えた表3の組成のガスを用意し、上記と同様にして触媒通過後のNO_x濃度を測定した。結果を図1に示す。

【0030】図1より、触媒1では70～250℃の範囲でNO_xの還元反応が生じていることが明らかである。

※ <試験例2>上記のそれぞれの触媒を用い、試験例1と同様の条件で表3の組成のガスを用いて、ガス温120℃におけるNO_x浄化率を測定した。結果を表4に示す。

【0031】

※20 【表4】

実 施 例									比 較 例							単位 (%)
1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	
60	36	64	60	43	59	45	52	46	17	26	5	22	20	0	3	

表4より、モル比(SiO₂/Al₂O₃)と白金の担持量が本発明の範囲にあれば、高いNO_x浄化率が得られていることがわかる。

<試験例3>ゼオライトとしてNH₄型ZSM-5(モル比SiO₂/Al₂O₃=41)を用意し、このゼオライト100重量部と、SiO₂として10重量%含むシリカゾル80重量部及び水120重量部を加えてスラリーを調製した。

【0032】このスラリーを110℃にて1時間乾燥させ、さらに大気中600℃で1時間焼成した。次に、得られた粉末に所定量の白金アミンアンモニア水溶液を含浸させ、110℃にて3時間乾燥後、大気中200℃で1時間焼成し、さらに水素10%残部窒素からなる気流中で500℃にて1時間焼成した。そして得られた粉末を圧粉成形した後、約1mmの直径に粉碎し、顆粒状の触媒とした。

【0033】得られた触媒0.5gに対し、表3の組成のガスを3.8 L/分(0℃、1 atm換算)の流速で通し、試験例1と同様にNO_x浄化率を測定した。結果を図1に示す。図1より、NO_x浄化率のピークはハニカム体の場合に比べて低温側に移動しているが、ピーク浄化率も低くなっていることがわかる。これは、顆粒状の触媒ではハニカム触媒に比べて放熱量が少ないため、

副反応が促進されてNO_x還元反応が抑制されたためと推察される。

30 <試験例4>表3の組成のガスにおいて、NOの濃度を0.2%又は0.02%とし、H₂の濃度を種々変更したガスを用いたこと以外は試験例1と同様にしてNO_x浄化率を測定した。結果を図2及び図3に示す。

【0034】図2及び図3より、高いNO_x浄化率を得るには、NO濃度が低いほどH₂/NO比を大きくする必要があることがわかる。

<試験例5>実施例の触媒6を用い、表3の組成のガスにさらにCOを0～0.1%含むガスを用いて、試験例1と同様にしてNO_x浄化率を測定した。結果を図4に示す。

【0035】図4より、CO濃度が高くなるほどNO_x浄化率が低下していることが明らかであり、COを予め除去しておくのが望ましいことが明らかである。

【0036】

【発明の効果】すなわち本発明のNO_xの還元方法によれば、少量の水素を共存させることでNO_xを効率良く還元浄化することができる。またNO_xの還元反応は60～200℃の低温で生じる。したがって排気温の低いディーゼルエンジンの排ガス中のNO_xの浄化に極めて有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 ハニカム状触媒と顆粒状触媒における流通ガス温とNO_x浄化率の関係を示すグラフである。

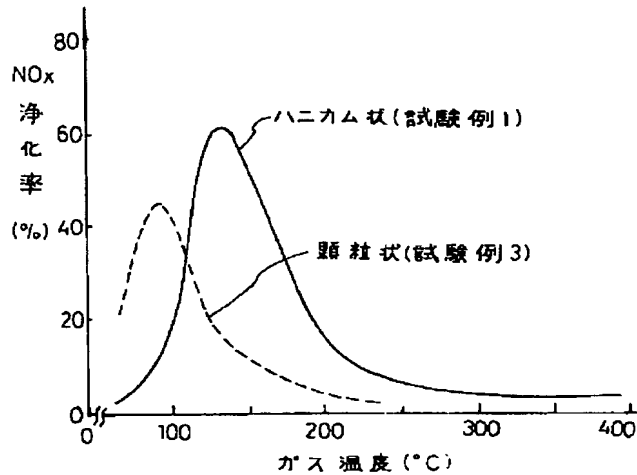
【図2】 H₂/NO比とNO_x浄化率の関係を示すグラフである。

*【図3】 H₂/NO比とNO_x浄化率の関係を示すグラフである。

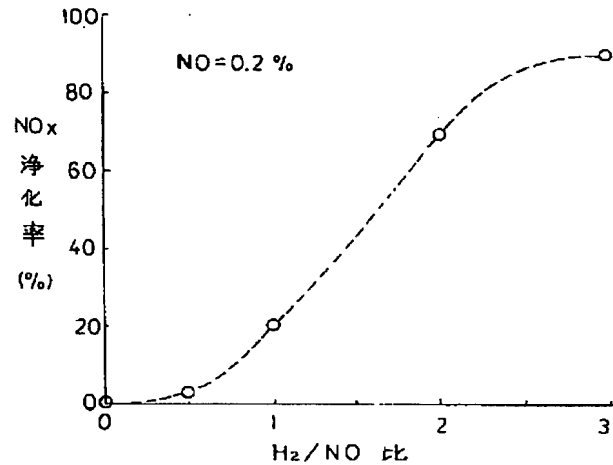
【図4】 流通ガス温とNO_x浄化率の關係に及ぼすCO濃度の影響を示すグラフである。

*

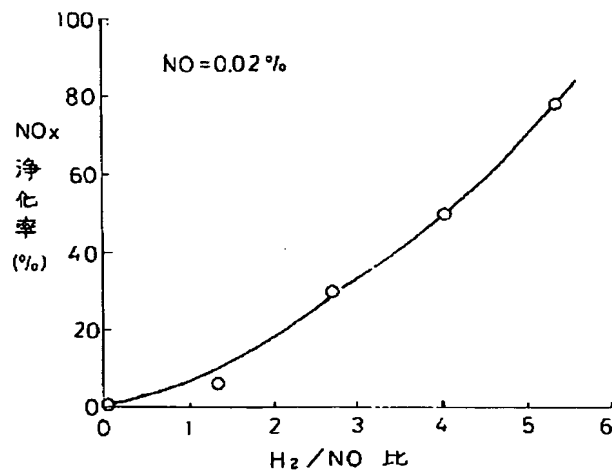
【図1】



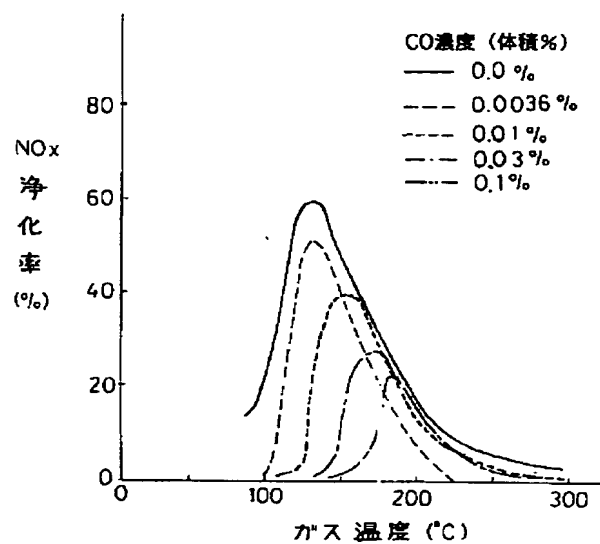
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 瀧 昌弘
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 大島 雄次郎
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内